Ueber die Einwirkung

von

Natrium, sowie von Jodmethyl und Natrium

auf

Bromtoluidin, Acetbromtoluid und Dimethylbromphenylamin in ätherischer Lösung.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

VON

ALFRED STERNBERG

AUS BRESLAU.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0200

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Wenn von der bekannten Fittig'schen Reaktion, nämlich der Einwirkung von Natrium auf halogenisirte Benzolkohlenwasserstoffe allein oder in Vermischung mit Halogenalkylen bis jetzt in ausgedehntester Weise Gebrauch gemacht worden ist, und auf diesem synthetischen Wege zahlreiche neue Verbindungen erhalten worden sind, so ist diese Reaktien für Amidoverbindungen halogenisirter Benzolkohlenwasserstoffe allein doch sehr wenig, in Verbindung mit Halogenalkylen jedoch noch gar nicht untersucht worden.

In der einschlagenden Literatur finden sich einige wenige Angaben von Untersuchungen über die Einwirkung von Natrium auf Parabromanilin, und zwar rührt die erste von C. Glaser (Zeitschrift f. Chemie 1866, 310) her, der die Absicht hatte, auf dem angegebenen Weg aus Parabromanilin das Benzidin darzustellen.

In der That hat Glaser auch Benzidin erhalten, und er glaubte sich nach der Kékulé'schen Interpretation der Constitution des Benzidins für berechtigt, einen glatten regelmässigen Verlauf der Reaktion annehmen zu dürfen.

Dass er sich nun hierin getäuscht hat, erwies sich, als die H. H. Anschütz und Schultz, (Deutsch. chem. Ges. Berl. 1876, 1398) in der Absicht isomere Diamidodiphenyle darzustellen, zuerst den Versuch Glasers wiederholten.

Das auf die bekannte Methode aus Nitrobrombenzol dargestellte Parabromanilin wurde in absolut trockenem Zustande und in absolut ätherischer Lösung der Einwirkung von Natrium ausgesetzt, und schon in der Kälte liess sich nach Verlauf einiger Stunden eine Reaktion bemerken. Nachdem das Gemisch ca. acht Tage sich selbst überlassen war, wurden die entstandenen Produkte von dem Bromnatrium und dem unverändert gebliebenen Natrium durch Ausziehen mit Aether getrennt. Nach Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine braune schmierige Masse und als diese behufs Gewinnung der organischen Basen mit verdünnter Salzsäure versetzt wurde, war in dieser salzsauren Lösung ein Benzidin nicht nachweisbar. Die zurückgebliebene in Salzsäure unlösliche Schmiere wurde mit Wasserdämpfen destillirt, wobei ein im Kühlrohr fest werdender rother Körper überging, den der Schmelzpunkt von 66,5° C. sowie die andern Eigenschaften als Azobenzol erkennen liess. Auch bei Einwirkung von Natrium auf Orthobrom- und Metachloranilin erhielten Anschütz und Schultz nicht die betreffenden Diphenyldiamine, sondern immer nur Azobenzol.

Zur Erklärung dieser Reaktion nehmen nun die H. H. Anschütz und Schultz (Deutsch. chem. Ges. Berl. 1877, 1802) an, dass sich zuerst die Natriumverbindung des Bromanilins $C_6H_4BrNHNa$ bilde, dass sodann der dadurch frei werdende Wasserstoff die entstandene Verbindung reducire, und dass schliesslich der Sauerstoff der Luft oxydirend wirke und Azobenzol bilde. Die Reaktion würde dann nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

1) $2(C_6H_4BrNH_2 + Na) = 2\,C_6H_4BrNHNa + H_2$
2) $C_6H_4BrNHNa + H_2 = C_6H_5NHNa + HBr$
3) $2\,C_6H_5NHNa + O_2 = (C_6H_5N)_2 + 2\,NaOH.$

Die Hälfte des zuerst entstandenen $C_6H_4BrNHNa$ würde also unverändert bleiben. Dass die Annahme eines solchen Verlaufs der Reaktion nun nicht haltbar ist, sondern dass der Mechanismus derselben ein ganz anderer sein muss, werden die Resultate meiner Arbeit zeigen.

Nachdem sich bei der Einwirkung von Natrium auf halogenisirte und gleichzeitig amidirte Kohlenwasserstoffe allein die Resultate ganz anders gestaltet hatten, als sich a priori der Theorie nach erwarten liess, lag die Frage nahe, ob die Gegenwart und das Mitwirken von Halogenalkylen dem Verlauf der Reaktion nicht eine andere Wendung geben würde, und am nächstliegenden wiederum war die Annahme, dass sich Alkylgruppen i. st. n. etwa ebenso verhalten würden, wie Wasserstoff i. st. n., also einfach an Stelle des Broms in den Benzolkern treten würden.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus unternahm ich eine Reihe von Versuchen, welche nach dieser Richtung hin Aufklärung verschaffen sollten, und zwar bediente ich mich bei meinen Untersuchungen des

Metabromparatoluidins und des Jodmethyls. Ich darf wohl an dieser Stelle vorausschicken, dass sich die obenerwähnte Annahme, welche im gegebenen Falle durch das Entstehen von Xylidin ($CH_3CH_3NH_2 = 1:3:4$) gerechtfertigt worden wäre, nicht bestätigt hat, sondern dass auch in diesem Falle eine sehr complicirte Umsetzung und Wanderung der Atome stattfindet.

Gleichzeitig will ich hier erwähnen, dass Hr. Roques mit Parabromanilin und Propylbromid den meinigen parallel laufende Versuche angestellt hat, und dass die Resultate derselben mit den meinigen übereinstimmen.

Darstellung des Metabromparatoluidins aus Paratoluidin.

Es dürfte vielleicht nicht überflüssig sein, hier nochmals kurz auf die Darstellung des Metabromparatoluidins zurückzugreifen, um so weniger, da bei Beobachtung einzelner Handgriffe die wirkliche Ausbeute, welche sonst gewöhnlich nur einen Bruchtheil der berechneten beträgt, erheblich gesteigert werden kann.

Durch direktes Bromiren des im Handel rein zu erhaltenden Paratoluidins zu einem einheitlichen Bromtoluidin zu kommen, ist nicht möglich, da in diesem Falle die Substitution im Benzolkern an verschiedenen Stellen erfolgt; Ist dagegen ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch ein Säureradical, etwa die Acetylgruppe, ersetzt, so tritt ein Bromatom an Stelle eines der Amidgruppe benachbarten Wasserstoffatoms, und man erhält ein Bromprodukt, indem das Brom zur Amidgruppe in der Orthostellung, zur Methylgruppe also in der Metastellung steht.

Ich brachte also zum Zwecke der Darstellung des Acetparatoluidins das reine Paratoluidin mit der äquivalenten Menge Eisessig zusammen. Das entstandene essigsaure Toluidin krystallisirt schon nach einigen Minuten in schönen Nadeln aus. Durch andauerndes Erhitzen geht das essigsaure Toluidin unter Austritt von Wasser in Acettoluid über, und zwar ist zur Beendigung dieser Reaktion ein ca. 18stündiges Erhitzen unter dem Rückflusskühler nöthig.

Das Acetparatoluid, in flachen Nadeln krystallisirend, schmilzt bei 147° C. und siedet bei ca. 300° C. Es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem Wasser nicht schwer und in Alkohol leicht löslich.

Bei früheren Beschreibungen der Darstellung des Bromtoluidins fand ich, dass das erhaltene Acettoluid zur Reinigung der Destillation unterworfen und das Destillat dann aus Wasser umkrystallisirt wurde. Diese Manipulationen sind, da das Acettoluid beim Umkrystallisiren und namentlich beim Filtriren immer heisses Wasser verlangt, und trotzdem zum grossen Theil im Filter erstarrt, ferner beim Destilliren wegen seines hohen Siedepunktes besondere Vorrichtungen erfordert, ebenso zeit- wie auch substanzraubend. Ich fand, dass man ein genügend reines Produkt erhält, wenn man das geschmolzene Acettoluid direkt vom Rückflusskühler weg unter stetem Umschütteln in dünnem Strahle in kaltes Wasser giesst, aus welchem es nunmehr ziemlich gereinigt augenblicklich in kleinen Körnchen ausfällt. Das Wasser wird von der Masse abfiltrirt, diese fein gepulvert und mit Wasser zu einem Brei angerührt. Darauf lässt man die berechnete Menge Brom (1 Mol.), in Wasser gelöst, in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren des Brei's in denselben einfliessen. Am zweckmässigsten bedient man sich dazu eines grossen Scheidetrichters, der über einer sehr geräumigen Schale auf einem Stativ befestigt ist. Eine zu concentrirte Bromlösung und zu schnelles Zusetzen derselben begünstigt die Bildung von Harzen, ist also zu vermeiden. Durch schliessliches Erwärmen auf dem Wasserbade wird der Process beendet. Das rosa gefärbte entstandene Metabromacetparatoluid wird durch Waschen mit Wasser von der noch anhängenden Bromwasserstoffsäure befreit, doch ist ein Umkrystallisiren bei der angegebenen Darstellungsweise nicht nöthig.

Das Metabromacetparatoluid bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 116° C. schmelzende kleine Nadeln, und ist in Alkohol leicht, dagegen in kaltem Wasser und in Aether schwer löslich.

Zur Eliminirung des Essigsäureradikals aus der Amidgruppe wird das Bromacettoluid in Alkohol gelöst, und ca. 6 Stunden lang mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird das in Form eines Oels zurückgebliebene Metabromparatoluidin mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Das Metabromparatoluidin ist in reinem Zustande ein farbloses, an der Luft und am Licht sich bräunendes Oel, welches nicht destillirbar ist. Es zersetzt sich vielmehr bei einer Temperatur von ca. 220° C. unter explosionsartigen Erscheinungen.

Einwirkung von Natrium auf Metabrom-paratoluidin und Jodmethyl.

Da bei Versuchen über die Einwirkung von Natrium auf halogensubstituirte Verbindungen selbst geringe Mengen nascirenden Wasserstoffs vermieden werden müssen, also sämmtliche dabei anzuwendenden Substanzen vor Allem vollständig alkohol- und namentlich wasserfrei sein müssen, musste sowohl dem Aether als auch dem Bromtoluidin (das Jodmethyl konnte wasserfrei bezogen werden) der Wasser- resp. Alkoholgehalt bis auf die letzte Spur entzogen werden.

Zu diesem Zwecke wurde der käufliche absolute Aether drei Tage lang mit frisch geglühtem Chlorcalcium unter dem aufrecht stehenden Kühler gekocht, darauf vom Chlorcalcium abgegossen und mit Natrium versetzt. Letzteres geschah zu wiederholten Malen, und zwar so lange, bis eine Wasserstoffentwicklung bei Zusatz von frischen Natriumstücken nicht mehr zu bemerken war. Der geringe Feuchtigkeitsgehalt des Bromtoluidins wurde durch ebenfalls frisch geglühtes Chlorcalcium entfernt.

Zu dem ersten Versuche wurden in einem kleinen Kolben 10 Grm. Bromtoluidin in alkohol- und wasserfreiem Aether gelöst, mit der äquivalenten Menge Jodmethyl gemischt, und mit einigen Scheiben Natrium versetzt. Das Gemisch wurde dann bei gewöhnlicher Temperatur etwa 24 Stunden lang sich selbst überlassen, um zu sehen, ob auch in der Kälte schon eine Einwir-

kung stattfinde. Das war jedoch nicht der Fall, nur die Natriumscheiben waren um eine Spur matter geworden.

Nun wurde der Kolben auf einem auf ca. 50° C. erwärmten Wasserbade unter dem Rückflusskühler gekocht, und schon nach einer Stunde war eine Reaktion bemerkbar: Die Natriumscheiben wurden erst schwarz, dann blau, und schliesslich weiss, es war Bildung von Brom- resp. Jodnatrium erfolgt.

Nachdem die Reaktion im Ganzen etwa 5 Stunden gegangen war, liess ich erkalten, goss die ätherische Lösung von den Salzen, die sich am Boden des Kolbens abgesetzt hatten, ab, und schüttelte noch einige Male den Rückstand mit Aether aus. Nachdem von diesem ätherischen Auszug der Aether abdestillirt war, versuchte ich das zurückgebliebene Oel zu fraktioniren. Es liess sich bis auf einen kleinen Rest unzersetzt destilliren, und schon dieser Umstand, der es vom Bromtoluidin unterschied, bestätigte die Annahme, dass sich hier ein anderer Körper gebildet habe. Allerdings hatte ich kein reines Produkt erhalten, denn das Thermometer, das am Anfang der Destillation auf etwa 200° C. gestiegen war, stieg bis zum Ende derselben bis auf etwa 240° C., und auch durch mehrfaches Destilliren konnte ich keinen constanten Siedepunkt erhalten. Eine Prüfung des Destillats auf Brom bestätigte Anwesenheit desselben, und es war anzunehmen, dass als vorwiegende Verunreinigung noch Bromtoluidin in dem Destillat vorhanden war.

Bei der nun folgenden mit grösseren Quantitäten betriebenen Darstellung dieses bei ca. 200° C. siedenden Körpers ging ich, um möglichst grosse Ausbeute zu erhalten, und um das Zurückbleiben von unverändertem Bromtoluidin zu vermeiden, etwas anders zu Werke. Ich brachte jetzt 50 Grm. Bromtoluidin mit der äquivalenten Menge Jodmethyl zusammen, verdünnte mit Aether, und behandelte mit Natrium, wie oben angegeben. Nach-

dem ich auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler ca. 5 Stunden erhitzt hatte, goss ich von Neuem 10 Grm. Jodmethyl nach und gab ebenfalls einige Stücke frisches Natrium zu. Dieses Verfahren wiederholte ich noch 5 bis 6 Mal, und setzte schliesslich noch so lange Natrium allein zu, bis dasselbe unverändert blieb.

Die Gewinnung der entstandenen Base wurde wie vorher durch Ausziehen mit Aether bewirkt, die ätherische Lösung abgegossen, und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Oel wurde gewogen. Ich hatte von 50 Grm. Bromtoluidin ca. 25 Grm. erhalten, das sind ungefähr 78% der später berechneten theoretischen Ausbeute. Zur Reinigung des Oels destillirte ich dasselbe mit Wasserdämpfen, mit welchen es in öligen, auf dem Wasser schwimmenden Tropfen überging. Am Ende der Destillation wurde ebenfalls mit den Wasserdämpfen ein schon im Kühler festwerdender rother Körper übergetrieben, der sich in Aether und in Alkohol leicht löste. Aus letzterem umkrystallisirt lieferte er bei 140° C. schmelzende Nadeln. Es ist kein Zweifel, dass dieser Körper mit dem bei 146° C. schmelzenden Azotoluol identisch ist, denn die geringe Differenz der Schmelzpunkte lässt sich durch Spuren von anhängenden Verunreinigungen des von mir erhaltenen Azotoluols erklären.

Das mit Wasserdämpfen übergegangene Oel wurde nun im Scheidetrichter getrennt, abgehoben, und mit eingesetztem Thermometer destillirt. Beinahe die ganze Menge ging zwischen 204° und 207° C. über.

Dass der erhaltene Körper eine Base war, zeigte sich bei dem Versuch, Salze davon herzustellen.

Durch Auflösen des Oels in Mineralsäuren direkt konnten jedoch keine krystallisirenden Salze erhalten werden, ebensowenig nach Abdampfen der überschüssigen Säure. Das Gemisch der Säure und der Base musste vielmehr im Vacuum mehrere Tage lang sich selbst über-

lassen werden, worauf dann das salzsaure sowohl, wie das salpetersaure und schwefelsaure Salz in an der Luft zerfliesslichen Nadeln auskrystallisirte.

Ein schönes oxalsaures Salz dagegen erhielt ich beim Zusammenschütten der ätherischen Lösungen der Base und der Oxalsäure: Dasselbe fiel momentan aus. Es krystallisirt in schönen weissen Nadeln, ist in kaltem Wasser und, wie alle oxalsauren Salze, in Aether unlöslich, in heissem Wasser und Alkohol aber leicht löslich.

Ein Theil des Salzes wurde mehrmals umkrystallisirt, getrocknet, und dann fein zerrieben mehrere Tage über Schwefelsäure gestellt, und war so zur Analyse vorbereitet.

Durch Auflösen der Base in Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid erhielt ich ein Platinchloriddoppelsalz, welches ich durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether reinigte, und durch Trocknen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht zur Platinbestimmung präparirte.

Auch ein Theil der Base selbst wurde nach mehrmaliger Destillation über Chlorcalcium getrocknet, um zur Analyse und zur Bestimmung der Dampfdichte dienen zu können.

Die Theorie legte hier den Gedanken nahe, dass bei der stattgefundenen Reaktion ebenso wie bei der bekannten Fittig'schen Reaktion das Brom im Benzolkern direkt durch eine Methylgruppe ersetzt worden sei. Auf diese Weise musste ich ein Xylidin $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ erhalten haben, und die Analysen wie die Bestimmung der Dampfdichte ergaben, dass die Base ein Körper von der procentischen Zusammensetzung, und auch von der Molekulargrösse des Xylidins ist.

I. Verbrennung der Base mit chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrome.

0,3255 Grm. Substanz gaben:

1) 0,9420 Grm. CO_2 entsprechend 0,2569 Grm. oder 78,95% C.

2) 0,2715 Grm. H_2O entsprechend 0,0301 Grm. oder 9,26% H.

Berechnet für $C_8H_{11}N$:		Gefunden:
$C_8 = 96$	79,3 %	78,95%
$H_{11} = 11$	9,09 „	9,26 „
$N = 14$	11,6 „	— „

II. Verbrennung des oxalsauren Salzes mit chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrome.

1) 0,661 Grm. CO_2 entsprechend 0,1802 Grm. oder 52,8% C.

2) 0,197 Grm. H_2O entsprechend 0,0218 Grm. oder 6,4% H.

Berechnet für $C_8H_{11}NC_2H_2O_4 + H_2O$:		Gefunden:
$C_{10} = 120$	52,4%	52,8%
$H_{15} = 15$	6,5 „	6,4 „
$N = 14$	6,1 „	— „
$O_5 = 80$	34,8 „	— „

III. Platinbestimmung des Platinchloriddoppelsalzes.

0,6068 Grm. lufttrockene und gewichtsconstante Substanz ergaben nach dem Glühen im Platintiegel einen Platinrückstand im Gewichte von 0,1812 Grm. entsprechend 29,86% Pt.

Berechnet für $(C_8H_{11}N)_2 . 2HCl . PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 30,16%	29,86%.

IV. Die Bestimmung der Dampfdichte der Base, ausgeführt nach der Methode von A. W. Hofmann, ergab bei Anwendung von 0,0987 Grm. Substanz folgende Werthe:

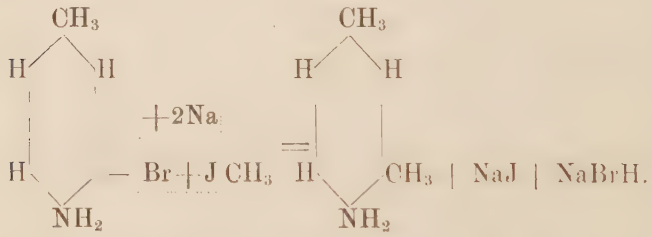
1) Volumen des Dampfes . . . . = 91,1 Cbm.
2) Temperatur des Dampfes . . . = 180° C.
3) Barometerstand . . . . . = 755,0 Mm.
4) Höhe der im Dampfe befindlichen Quecksilbersäule auf 180° C. corrigirt . . . . . = 426,1 Mm.
5) Höhe der kleinen ausserhalb des Dampfes befindlichen Quecksilbersäule auf 15° C. corrigirt . . . = 66,78 Mm.
6) Spannkraft d. Quecksilberdampfes bei 180° C. . . . . = 11 Mm.

Aus diesen Werthen berechnet sich die Molekulargrösse des Körpers zu 121,4.

Berechnet für $C_8H_{11}N$:	Gefunden:
C_8 = 96	
H_{11} = 11	
N = 14	
121	121,4.

Da die Analysen sowie die Bestimmung der Dampfdichte zur Genüge beweisen, dass ich einen Körper von der procentischen Zusammensetzung und der Molekulargrösse des Xylidins erhalten habe, so handelte es sich zunächst weiter darum, zu constatiren, ob das primäre Xylidin, oder ob eine mit demselben isomere secundäre Base, ein Methyltoluidin als Reaktionsprodukt hervorgegangen ist.

Wenn der Körper wirklich ein Xylidin wäre, so könnte er nur das Xylidin von der Stellung 1.3.4 ($CH_3 = 1, CH_3 = 3, NH_2 = 4$) sein, da ich Metabromparatoluidin angewandt hatte, und in diesem Falle also in einem Molekül Bromtoluidin das Brom durch eine Methylgruppe substituirt worden wäre. Die Reaktion wäre also dann so verlaufen:



Da dieses Xylidin, welches von A. W. Hofmann (Deutsch. chem. Ges. Berl. 1876, 1292) aus dem hochsiedenden Anilinöl isolirt wurde, eine charakteristische Acetverbindung bildet, die sich leicht durch ihren Schmelzpunkt von 127° C. zu erkennen gibt, so versuchte ich auch von der von mir erhaltenen Base die Acetverbindung darzustellen.

Zu diesem Zwecke kochte ich etwa 10 Grm. der Base mit der berechneten Menge Eisessig ca. 6 Stunden unter dem Rückflusskühler. Darauf liess ich die Flüssigkeit in einer Krystallisirschaale einige Tage stehen,

in der Meinung, die entstandene Acetverbindung werde auskrystallisiren. Da dies aber nicht der Fall war, verdünnte ich mit Wasser, worauf auch, allerdings in verhältnissmässig geringer Menge, ein krystallinischer weisser Körper ausfiel. Nachdem ich denselben aus Alkohol umkrystallisirt hatte, zeigte er den constanten Schmelzpunkt von 148° C. und gab sich so als Acetparatoluid zu erkennen.

Es hatte sich also auffallender Weise bei der Behandlung von Bromtoluidin und Jodmethyl mit Natrium Paratoluidin gebildet, wenn auch in geringen Mengen.

Da der bei Weitem grösste Theil des Oels, ca. 80% unacetylirt geblieben, jedoch jetzt als essigsaures Salz in der wässrigen Lösung enthalten war, fällte ich die Base mit Kalilauge aus derselben wieder aus und hob sie mittelst des Scheidetrichters ab. Bei der jetzt folgenden Destillation in einem kleinen Fraktionirkölbchen mit eingesetztem Thermometer ging die Base ziemlich constant bei 207—208° C. (uncorr.) über. Der bei Weitem weniger constante Siedepunkt der der Acetylirung noch nicht unterworfenen Base scheint also seinen Ursprung in dem Vorhandensein geringer Mengen von Paratoluidin, welches bei 199° C. siedet, zu haben.

Die so von dem Paratoluidin gereinigte Base wurde nun in einem Kölbchen mit Essigsäureanhydrit unter dem Rückflusskühler ungefähr 6 Stunden lang erhitzt, und das Gemisch dann der fraktionirten Destillation unterworfen. Zuerst ging Eisessig und unverändertes Essigsäureanhydrit über, dann stieg das Thermometer schnell auf etwa 250° C., worauf die Vorlage gewechselt wurde; Darauf stieg das Thermometer nach und nach bis auf etwa 340° C., und der zuletzt übergegangene Theil des Destillats wurde schon im Kühler fest, und erschien in diesem Zustande als weisse krystallinische Masse. Aus der von 250° C. an übergegangenen dicken

Flüssigkeit krystallisirte nach mehreren Tagen in sehr schönen wasserhellen Tafeln eine Acetverbindung aus. Die Krystalle wurden durch Abpressen mit Filtrirpapier von der anhängenden Mutterlauge befreit und aus Alkohol umkrystallisirt: Der erhaltene Körper löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, und zeigt constant den Schmelzpunkt von 81° C.

Da demnach der Schmelzpunkt der erhaltenen Acetverbindung bedeutend niedriger ist, als der des betreffenden Acetxylidins, so war es klar, dass ich nicht das gewünschte Xylidin, sondern eine dem letzteren isomere Verbindung vor mir hatte. Schon vorher hatte ich aus der Eigenschaft der Base, mit Mineralsäuren schwer krystallisirende, und dann schliesslich an der Luft zerfliessliche Salze zu bilden, geschlossen, dass ich wohl nicht das erwartete Xylidin, welches letztere sich im Gegentheil durch schön krystallisirende Salze auszeichnet, in den Händen haben möchte, sondern dass die betreffende Base sekundärer Natur sei. Diese Vermuthung wird zur Gewissheit, wenn man den Siedepunkt der Base, sowie den Schmelzpunkt ihrer Acetverbindung mit dem Siedepunkt des Methylparatoluidins und mit dem Schmelzpunkt der Acetverbindung dieser sekundären Base vergleicht: Das Methylparatoluidin siedet nämlich bei 208° C., während die von mir erhaltene Base zwischen 207° und 208° C. (uncorr.) überging, und das Acetmethylparatoluid schmilzt ebenso wie die oben beschriebene Acetverbindung bei 81° C.

Es ist also klar, dass ich die dem Xylidin isomere sekundäre Base Methyltoluidin erhalten habe.

Zum sichern Beweise, dass der Körper keine primäre Base ist, stellte ich noch folgende beiden Versuche an:

Versuch I.

Ein Gramm der Substanz wurde in einem Kölbchen in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Alkohol verdünnt, und

dieses Gemisch darauf drei Tage lang auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler gekocht. Wäre der Körper eine primäre Base, so hätte sich ein fester Sulfoharnstoff bilden müssen, ist er dagegen eine sekundäre Base, so muss er unverändert zurückbleiben. Es war auch in der That das Letztere der Fall: Nach dem Abdampfen des Alkohols und des Schwefelkohlenstoffs blieb die Base unverändert zurück.

Versuch II.

Ein zweiter sicherer Beweis für den sekundären Charakter der Base liess sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselbe führen. Etwa 10 Grm. der Base wurden in der äquivalenten Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, und in diese Lösung wurde in kleinen Portionen die berechnete Menge salpetrigsaures Kali eingetragen: Es schied sich sofort ein süsslich riechendes dickflüssiges braunes Oel ab, welches mit Aether ausgezogen, und dann durch Abdampfen des Aethers isolirt wurde.

Bei dieser Einwirkung von salpetriger Säure in Gegenwart von Wasser auf primäre Basen entstehen Phenole, und da die Phenole sich leicht in Alkalien lösen, prüfte ich das erhaltene braune Oel auf seine Löslichkeit in Kalilauge. Da es jedoch von verdünnter wie concentrirter Kalilauge ungelöst blieb, war bewiesen, dass ich kein Phenol vor mir hatte, und damit ist denn ein weiterer Beweis geliefert, dass die zur Anwendung gekommene Base nicht primärer Natur sein kann.

Darstellung des Methylparatoluidins.

Da durch die beiden eben angegebenen Versuche bewiesen ist, dass die durch die Einwirkung von Natrium auf Bromtoluidin und Jodmethyl erhaltene Base sekundärer Natur ist, da ferner der Siedepunkt dieser Base und der Schmelzpunkt ihrer Acetverbindung auf ihre Identität mit dem Methylparatoluidin direkt hinweisen, und da schliesslich auch die Analysen und die Bestimmung der Dampfdichte für die Richtigkeit dieses Schlusses sprechen, so ist eigentlich kaum daran zu zweifeln, dass ich wirklich Methylparatoluidin in den Händen habe.

Um jedoch vollständige Gewissheit zu erlangen — denn vor der Hand konnte ich mir die Reaktion, durch welche diese auffallenden und unerwarteten Resultate bedingt sein mussten, nicht erklären — stellte ich mir zur Vergleichung das Methylparatoluidin auf die bekannte Methode dar.

Ich brachte ca. 30 Grm. Paratoluidin nach Vorschrift von A. W. Hofmann mit der halben äquivalenten Menge Jodmethyl zusammen. Zuerst löst sich das Paratoluidin auf, dann wird scheinbar die ganze Masse fest: Es hat sich jodwasserstoffsaures Toluidin und Methyltoluidin gebildet, und zwar lässt sich die Reaktion durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,C_6H_4CH_3NH_2 + JCH_3 = C_6H_4CH_3NH_2HJ + C_6H_4CH_3NHCH_3.$$

Die Masse wurde nun mit Wasser versetzt: Das jodwasserstoffsaure Toluidin löst sich darin, während das Methyltoluidin als Oel auf der Lösung schwimmt. Dieses

Oel ist jedoch noch kein reines Methyltoluidin, es ist vielmehr durch nicht unerhebliche Mengen von Paratoluidin verunreinigt. Zur Trennung dieser beiden Basen bediente ich mich des Umstands, dass Acetmetylparatoluidin in kaltem Wasser leicht löslich, Acettoluid darin jedoch beinahe unlöslich ist.

Nachdem ich das Oel im Scheidetrichter abgehoben hatte, kochte ich es in einem Kölbchen ca. 8 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid unter dem Rückflusskühler. Darauf destillirte ich das überschüssige Essigsäureanhydrid ab, fällte aus der zurückgebliebenen dicken Flüssigkeit das Acettoluid mit Wasser aus, und filtrirte ab. Das Filtrat liess ich einige Tage im Vacuum stehen, worauf schöne wasserhelle Tafeln auskrystallisirten, die bei 81° C. schmolzen.

Nach diesen Resultaten lässt sich an der Identität des Methylparatoluidins mit der von mir erhaltenen Base nicht mehr zweifeln.

Untersuchung des bei der Einwirkung von Natrium auf Jodmethyl und Bromtoluidin entstandenen in Aether unlöslichen Rückstandes.

Um womöglich durch die etwa entstandenen Nebenprodukte einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen, erschien es vor Allem nothwendig, den bei der Einwirkung von Natrium auf Jodmethyl und Bromtoluidin entstandenen in Aether unlöslichen Rückstand, der allerdings der Hauptsache nach aus jod- und bromwasserstoffsaurem Natron bestehen musste, zu untersuchen.

Ich trennte die entstandenen Salze mechanisch von dem unverändert gebliebenen Natrium, löste dann die Salze in wenig heissem Wasser und fällte die Basen mit concentrirter Natronlauge aus. Nach dem Erkalten fiel in kleinen Schuppen ein weisser Körper aus, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol einen constanten Schmelzpunkt von 205° C. zeigte. Der Körper ist eine in kaltem Wasser schwer-, in Alkohol und Aether leicht-lösliche Base, die mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet. Von einer näheren Untersuchung musste jedoch wegen Mangel an Substanz Abstand genommen werden: Dass sich dieser Körper aber nur unter Mitwirkung von Natrium bildet, bewies ich durch Ansetzen einer ätherischen Lösung von Bromtoluidin mit Jodmethyl ohne Natrium.

Ich kochte diese Lösung ca. einen Tag lang auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler. Es schieden sich nur sehr geringe Mengen von jodwasserstoffsaurem Bromtoluidin aus. Ich sammelte dieses Salz auf einem Filter, wusch es mit Aether aus, löste in Wasser und fällte mit Kalilauge, wodurch sich das Bromtoluidin als Oel abschied und an dem ihm eigenthümlichen Geruche leicht zu erkennen war.

Dass nun die wegen Mangels an Substanz nur oberflächlich geführte Untersuchung dieses Körpers einen Aufschluss über die Reaktion nicht geben konnte, ist natürlich, doch ist dieser Körper an sich nicht uninteressant, da er vermuthlich ein Diamidoditolyl von der Formel $(C_6H_3CH_3NH_2)_2$ sein dürfte.

Wenn ich die Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen noch einmal kurz zusammenfasse, so ergiebt sich Folgendes:

Bei der Einwirkung von Natrium auf Jodmethyl und Bromtoluidin entsteht nicht, wie man erwarten sollte, Xylidin, sondern es entsteht:

1) in vorwiegender Menge
Methyltoluidin,
2) in geringer Menge
Azotoluol,
3) in ebenfalls geringer Menge
Paratoluidin.

In erster Linie musste es sich nun darum handeln, eine genügende Erklärung für den unregelmässigen Verlauf der Reaktion zu finden.

Wenn man die Ansicht der H. H. Anschütz und Schultz zu Grunde legt, so sollte sich durch Ersetzung eines Atoms Wasserstoff der Amidgruppe durch Natrium, und gleichzeitige Reduktion der dadurch entstandenen Verbindung durch den frei werdenden Wasserstoff die Verbindung $C_6H_4CH_3NHNa$ gebildet haben, aus der dann allerdings, wie sich aus einer einfachen Betrachtung ergiebt, wohl Methyltoluidin entstehen könnte.

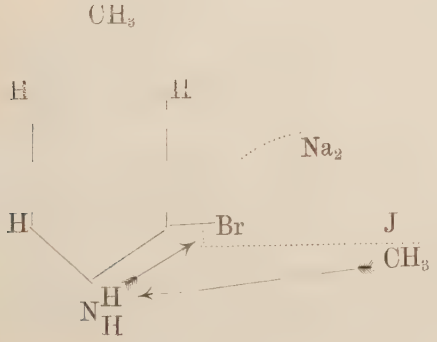
Allein bei dieser Erklärung ist das hauptsächlichste Moment ausser Acht gelassen: Das Natrium wirkt nämlich nach A. W. Hofmann auf das Anilin und seine Homologen erst bei einer Temperatur von ca. 200° C. und nur bei Anwendung einer unverdünnten Substanz, Wasserstoff in der Amidgruppe substituirend, ein.

Nun kommt aber bei den einschlagenden Versuchen die Base, hier das Bromtoluidin, durch Aether stark verdünnt und desshalb auch nur bei der Temperatur des

siedenden Aethers zur Anwendung: Es ist also jede Möglichkeit der Substitution des Wasserstoffs der Amidgruppe durch Natrium bei dieser Behandlungsweise ausgeschlossen.

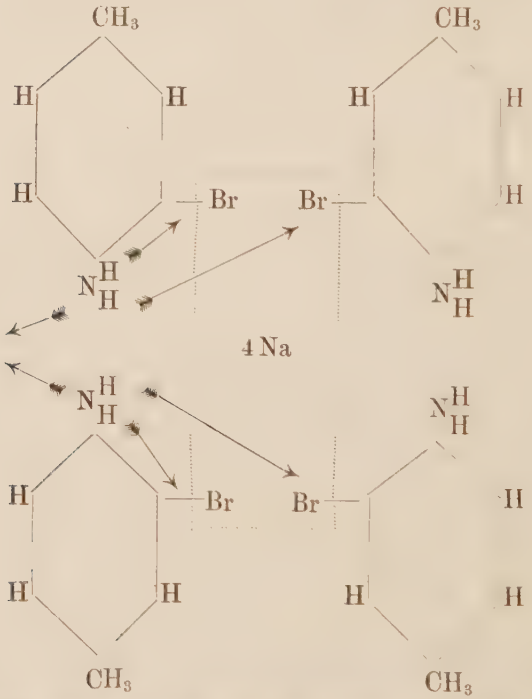
Anders und bei Weitem begründeter lässt sich die Reaktion dagegen nach Claus folgendermassen erklären:

Auf ein Molekül Bromtoluidin und ein Molekül Jodmethyl wirken zwei Atome Natrium ein, so dass Bromnatrium und Jodnatrium gebildet, und die betreffenden beiden Reste frei werden: Bei der Fittig'schen Synthese, also bei Anwendung dieser Reaktion auf nicht amidirte Benzolkohlenwasserstoffe, würde nun die Methylgruppe direkt an Stelle des Broms in den Benzolkern treten: Dies ist aber bei Anwesenheit der Amidgruppe nicht der Fall, sondern in demselben Augenblicke, in welchem durch Austritt von Brom im Bromtoluidin eine Valenz frei wird, tritt der Wasserstoff der Amidgruppe in die Reaktion ein, indem ein Wasserstoffatom an Stelle des Broms in den Benzolkern tritt. Die dadurch frei gewordene Valenz des Stickstoffs der Amidgruppe wird nun bei Anwesenheit von disponibeln Alkylgruppen, hier also Methylgruppen, durch eine solche gesättigt, und auf diese Weise kommt die Bildung der sekundären Base zu Stande.



Kommt jedoch Natrium auf Bromtoluidin ohne Anwesenheit von Jodmethyl zur Einwirkung, so lassen von vier dadurch entstandenen Resten $C_6H_3CH_3NH_2$ zwei Amidgruppen ihre vier Wasserstoffatome an Stelle der vier Bromatome treten, und es bilden sich dadurch zwei Moleküle Toluidin und ein Molekül Azotoluol:

$$4\,C_6H_3BrCH_3NH_2 + 4\,Na =$$
$$2\,C_6H_4CH_3NH_2 + (C_6H_4CH_3N)_2 + 4\,NaBr.$$



Will man also bei der ersteren Reaktion die Bildung von Toluidin und Azotoluol vermeiden, so hat man dafür Sorge zu tragen, dass immer ein Ueberschuss von Jodmethyl vorhanden ist, denn nur bei Abwesenheit des letzteren ist die Entstehung der genannten Körper möglich.

Einwirkung von Natrium auf Acetmetabromparatoluid und Jodmethyl.

Nachdem durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche bewiesen war, dass sich bei der Einwirkung von Natrium auf primäre halogenisirte aromatische Basen die Wasserstoffatome der Amidgruppe an der Umsetzung betheiligen, lag die Frage nahe, wie die Reaktion verlaufen würde, wenn 1) eins, und 2) wenn beide Amidwasserstoffatome durch Säure- oder Alkoholradikale ersetzt sind.

Zur Beantwortung der ersteren dieser Fragen versuchte ich Natrium auf Jodmethyl und Acetmetabromparatoluidin zur Einwirkung zu bringen, doch musste ich wegen der Schwerlöslichkeit des Acetbromparatoluids in Aether einen etwas anderen Weg als bei meinen früheren Versuchen einschlagen.

Ich löste 5 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Acetmetabromparatoluid in über Natrium getrocknetem Xylol, schmolz die Lösung mit der äquivalenten Menge Jodmethyl und einigen Stücken Natrium in eine Glasröhre ein, und setzte diese Röhre ca. 12 Stunden lang im Schiessofen einer Temperatur von etwa 180° C. aus.

Nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre zog ich die entstandene breiartige Masse mit Aether aus, filtrirte diese Lösung, und dampfte von dem Filtrat den Aether ab, worauf ich das Acetbromtoluid oder den daraus entstandenen Körper in dem noch vorhandenen Xylol gelöst erhielt. Diese Lösung wurde mehrere Tage im Vacuum

sich selbst überlassen, und es krystallisirte daraus ein in Aether, Alkohol und Wasser löslicher Körper aus.

Nach dem Abpressen desselben zwischen Fliesspapier zeigte er zunächst den Schmelzpunkt von 79° C., bei wiederholten Umkrystallisiren und Abpressen stieg dieser aber auf 81° C., bei welcher Temperatur er constant blieb.

Durch diesen Schmelzpunkt, und durch die Eigenschaft, aus Eisessig in denselben tafelförmigen Krystallen zu krystallisiren, wie sie oben für das Methylacetparatoluidin beschrieben sind, gab sich diese Verbindung als solches zu erkennen.

Es scheint also auch dann, wenn eins der Wasserstoffatome der Amidgruppe durch ein Säureradikal, oder auch, was höchst wahrscheinlich in diesem Falle gleichbedeutend ist, durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, das zweite noch vorhandene Amidwasserstoffatom in die Reaktion mit einzutreten, indem es das Brom substituirt, und an seine eigene Stelle erst eine Methylgruppe treten lässt.

Nachdem nun durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche die Erfahrung gemacht worden war, dass bei der Einwirkung von Natrium auf gebromte primäre und sekundäre aromatische Basen der Wasserstoff der Amidgruppe sich an der Umsetzung betheiligt, blieb jetzt noch die Frage zu entscheiden übrig, wie die Reaktion bei Anwendung von tertiären Basen verlaufen würde. Ich war bei meinen Untersuchungen in der Absicht, das auf pag. 18 erwähnte Xylidin darzustellen, zunächst von Bromparatoluidin ausgegangen. Da jedoch bereits nach den ersten Resultaten die Darstellung der Xylidine mehr in den Hintergrund trat, und es sich jetzt hauptsächlich um das

Studium der Reaktion bei Anwendung primärer, sekundärer und tertiärer Basen im Allgemeinen handelte, so stand ich bei meinen letzten Untersuchungen von der Anwendung des im Handel nicht zu erhaltenden Dimethyltoluidins ab, und führte dieselben mit dem käuflichen Dimethylanilin fort. Dasselbe eignete sich auch schon desshalb sehr gut für meine Zwecke, weil es bei gemässigtem Bromiren ein der Parareihe angehörendes Bromprodukt liefert, welches leicht rein zu erhalten ist.

Darstellung des Dimethylparabromphenylamins aus Dimethylanilin.

Nach Vorschrift von Weber (Berl. Ber. 8, 715 und 10, 763) löste ich in einem geräumigen Kolben etwa 50 Grm. Dimethylanilin in der mehrfachen Menge Eisessig auf und liess aus einem Tropftrichter die berechnete Menge Brom (1 Mol.) tropfenweise unter stetem Umschütteln und Abkühlen des Kolbens, welchen ich in kaltes Wasser gestellt hatte, zufliessen. Die Flüssigkeit färbt sich erst grün, dann braun, und enthält nun das Dimethylparabromphenylamin (wohl als bromwasserstoffsaures Salz) in Lösung, aus welcher es durch Kalilauge gefällt wird. Ein Ueberschuss von Brom bewirkt Bildung höher gebromter Verbindungen, und zu schnelles Zusetzen des Broms veranlasst eine starke Temperaturerhöhung, welche Bildung von Harzen zur Folge hat.

Später brachte ich auch das Brom in Eisessig gelöst zur Anwendung und erzielte auf diese Art eine recht gemässigte Einwirkung des Broms und damit eine vorzügliche Ausbeute.

Das Dimethylbromphenylamin ist in Aether und Alkohol leicht löslich, und bildet, aus letzterem umkrystallisirt, weisse Blättchen, die sich fettig anfühlen: Es schmilzt in reinem Zustande bei 55° C. und destillirt bei ca. 250° C. gewöhnlich unzersetzt über. Unter geeigneten Bedingungen jedoch, die ich nicht näher feststellen konnte, zersetzt es sich bei der Destillation plötzlich unter Bildung eines schönen violetten Farbstoffs, der wahrscheinlich mit dem Anilinviolett identisch ist. Die Ausbeute bei der angegebenen Darstellungsweise ist nahezu die berechnete.

Diese letzte Aufgabe, welche ich mir gestellt hatte, musste wieder in zwei Theile zerfallen. Ich hatte nämlich

1) Die Einwirkung von Natrium auf Dimethylbromphenylamin allein —

2) Dieselbe bei Gegenwart von Jodmethyl zu untersuchen.

Einwirkung von Natrium auf Dimethylbromphenylamin.

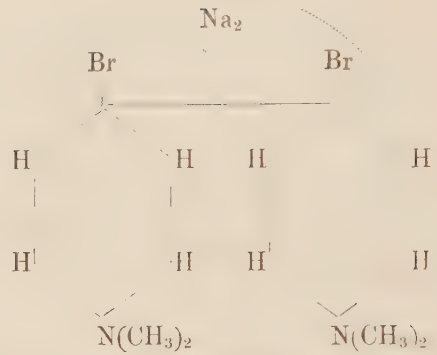
Um, wie bei meinen früheren Versuchen, mit vollständig wasserfreien Materialien arbeiten zu können, erhitzte ich das auf dem eben angegebenen Wege dargestellte Dimethylbromphenylamin mit etwas Chlorcalcium ungefähr zwei Stunden lang auf ca. 120° C., wobei sich die geschmolzene Masse in Folge Zersetzung kleiner Mengen violett bis braun färbte. Darauf goss ich die Flüssigkeit in eine Retorte mit weitem Halse und destillirte sie in ein weites Glasrohr, an dessen offenes Ende ich ein Becherglas gestellt hatte, über. Das Destillat erstarrt grösstentheils schon im Glasrohr krystallinisch und besitzt eine gelblichweisse Farbe. Das nunmehr vollkommen gereinigte und wasserfreie Dimethylbromphenylamin wurde im Mörser zerrieben, unter der Druckpresse zwischen Fliesspapier abgepresst, und bis zum Gebrauche über Schwefelsäure aufbewahrt. Zu dem ersten Versuche löste ich etwa 20 Grm. der so getrockneten Substanz in vollständig gereinigtem Aether, und brachte einige Stücke Natrium in die in einem Kolben befindliche Lösung. Diese ergab sich hierbei als vollständig wasser- und alkoholfrei, denn es erfolgte nicht die geringste Wasserstoffentwickelung, und ich muss auf diesen Umstand hier besonders Gewicht legen, weil die erhaltenen Resultate sonst leicht zu der Meinung führen könnten, dass das Entgegengesetzte der Fall gewesen sei. In der Kälte lässt sich auch nach längerem Stehen nur eine geringe Einwirkung des Natrium wahrnehmen, indem sich dasselbe nur etwas dunkler färbt. Ich brachte desshalb den mit

einem Rückflusskühler verbundenen Kolben auf ein Wasserbad und erwärmte dasselbe auf ungefähr 50° C. Die Reaktion wurde jetzt sichtbar stärker, die Natriumscheiben bedeckten sich mit einer schwarzbraunen Kruste und auch die vorher beinahe farblose Flüssigkeit nahm diese Farbe an. Ich setzte jetzt von Neuem Natrium zu und wiederholte dieses Verfahren so lange, bis die Natriumscheiben unverändert blieben, was nach ca. 8stündiger Einwirkung erreicht war. Die Flüssigkeit wurde auf dieselbe Weise, wie früher, durch Ausziehen mit Aether von dem Natrium und Bromnatrium getrennt. Von dem ätherischen Auszug wurde der Aether abdestillirt und die zurückgebliebene braune Flüssigkeit wurde in einem Fraktionskölbchen mit eingesetztem Thermometer destillirt. Der grösste Theil ging bei ca. 190° C. über und es blieb im Kölbchen eine zähe harzige Masse zurück. Die übergegangene Flüssigkeit gab sich durch ihren Siedepunkt, sowie durch ihren Geruch als Dimethylanilin zu erkennen. Um jedoch einer Täuschung zu entgehen, führte ich einen Theil des so gewonnenen Dimethylanilins auf die oben angegebene Weise wieder in Dimethylbromphenylamin über und bestimmte den Schmelzpunkt des entstandenen Körpers. Da derselbe bei 55° C. schmolz, war jeder Zweifel an der Identität des als Reaktionsprodukt hervorgegangenen Körpers mit dem Dimethylanilin beseitigt. Die bei der Destillation zurückgebliebene harzige Masse ist in Säuren löslich und fällt bei Neutralisation dieser Lösung mit Kalilauge emulsionsartig aus. Auch durch Sublimation liess sich aus dem Harze kein anderer Körper isoliren.

Diese unerwarteten Resultate mussten vor allen Dingen zu dem Gedanken führen, dass das zur Anwendung gekommene Dimethylbromphenylamin durch nicht geringe Mengen von anhängendem Dimethylanilin verunreinigt gewesen sein könnten. Desshalb destillirte ich bei der nunmehr erfolgenden Wiederholung des Ver-

suches das Dimethylbromphenylamin zuerst mit Wasserdämpfen, um es von dem etwa anhängenden Dimethylanilin zu trennen. Es ging jedoch nur Dimethylbromphenylamin über, ein Beweis, dass Dimethylanilin, welches mit Wasserdämpfen bedeutend leichter flüchtig ist, nicht vorhanden war. Nun war auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich bei der Reaktion ein Körper gebildet hatte, der sich erst bei der Destillation in Dimethylanilin und jenes Harz zersetzte. Ich destillirte desshalb die erhaltene Flüssigkeit anstatt für sich allein, mit Wasserdämpfen, erhielt jedoch auch bei dieser Behandlungsweise nur Dimethylanilin wieder. Um nun einen Aufschluss darüber zu erlangen, wo der zur Reduktion des Dimethylbromphenylamins nothwendige Wasserstoff herkomme, wiederholte ich den Versuch noch einmal unter Feststellung der quantitativen Verhältnisse der Umsetzung. Ich erhielt, indem ich möglichst genau arbeitete, bei Anwendung von $17^1/_2$ Grm. Dimethylbromphenylamin $7^1/_2$ Grm. Dimethylanilin wieder. Diese $7^1/_2$ Grm. Dimethylanilin entsprechen $12^1/_2$ Grm. Dimethylbromphenylamin, da aber $17^1/_2$ Grm. dieses Körpers zur Anwendung gekommen waren, so müssen ca. 5 Grm. desselben den zur Reduktion nöthigen Wasserstoff unter Verharzung hergegeben haben. Da also nach dieser Berechnung von 4 Molekülen Dimethylbromphenylamin 3 Moleküle in Dimethylanilin zurückverwandelt worden sind, so ist nicht wohl anders anzunehmen, als dass das vierte Molekül die zur Reduktion der drei anderen Moleküle nöthigen drei Wasserstoffatome geliefert hat: Das aus diesem je vierten Molekül entstandene Produkt liegt offenbar in dem Harze vor, dessen nähere Untersuchung noch vorbehalten bleiben muss.

Wenn die Reaktion so von Statten gegangen wäre, wie man a priori der Theorie nach erwarten musste, so hätte sich ein Tetramethylbenzidin bilden müssen:



Da sich jedoch zum grössten Theil Dimethylanilin wieder gebildet hat, so kann man nur annehmen, dass ein kleinerer Theil des Dimethylbromphenylamins Wasserstoff aus dem Benzolkern hergegeben hat, um den grösseren Theil zu Dimethylanilin zu reduciren. Diese Annahme wird sehr wahrscheinlich, wenn man die Eigenthümlichkeit des Dimethylanilins, ähnlich wie in den Phenolen, ein leicht reaktionsfähiges Wasserstoffatom im Benzolkern zu besitzen, in Betracht zieht, und wenn man bedenkt, dass durch den Eintritt von Brom in den Benzolkern diese Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs nur gesteigert werden kann.

Nach den Erfahrungen, die bei den im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen gemacht worden waren, beantwortete sich eigentlich die Frage, wie die Einwirkung von Natrium auf Dimethylbromphenylamin bei Gegenwart von Jodmethyl verlaufen würde, von selbst. Es musste in diesem Fall, wo Wasserstoff der Amidgruppe durch Methylgruppen ersetzt war, und wo für die Sättigung der durch Austritt von Brom im Benzolkern entstandenen Valenzen Methylgruppen i. st. n. vorhanden waren, das Brom im Benzolkern durch eine Methylgruppe substituirt werden. Es war nicht vorauszusehen, wie und wesshalb die Reaktion anders hätte verlaufen sollen: Und in der That erwiesen sich diese Annahmen erfreulicher Weise als zutreffend.

Ich versetzte ca. 30 Grm. Dimethylbromphenylamin wiederum in absolut ätherischer Lösung mit einem Ueberschuss von Jodmethyl, gab Natrium hinzu, und erwärmte, als auch hierbei in der Kälte eine Reaktion nicht wahrzunehmen war, auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler; Von Zeit zu Zeit, etwa alle zwei Stunden, gab ich von Neuem Jodmethyl und Natrium zu, und nachdem ich dieses Verfahren ca. 12 Stunden lang wiederholt hatte, setzte ich so lange Natrium allein zu, bis dasselbe unverändert blieb. Schon während der ganzen Manipulation liess sich bemerken, dass diese Reaktion einen sehr glatten Verlauf nimmt, denn die ätherische Lösung bleibt bis zum Schluss hellgelb und das sich bildende Brom- und Jodnatrium fällt vollständig weiss aus. Die Flüssigkeit wurde wieder durch Ausschütteln mit Aether von dem entstandenen Jod- und Bromnatrium sowie von dem unverändert gebliebenen Natrium getrennt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, welches sich schon durch seinen Geruch vom

Dimethylanilin vollständig unterscheidet. Eine Prüfung auf Brom ergab Abwesenheit desselben. Beim Fraktioniren ging der grösste Theil zwischen 202 und 210° C. als klares hellgelbes Oel über. Bei der relativ geringen Menge, die zur Destillation kam, konnte ein constanterer Siedepunkt kaum erwartet werden, und es ist kein Zweifel, dass der erhaltene Körper mit dem bei 208° C. siedenden Dimethylparatoluidin (Berl. Ber. 5, 707 u. 10, 1586) identisch ist.

Da dieses Dimethyltoluidin ein schönes Platindoppelsalz zu bilden im Stande ist, so versuchte ich auch von der von mir dargestellten Base dieses Salz zu erhalten. Ich mischte die alkoholischen Lösungen der Base, sowie des Platinchlorids, letzteres im Ueberschuss, mit einander, setzte etwas Aether zu, und überliess die Flüssigkeit sich selbst. Nach einiger Zeit fiel ein schönes citronengelbes Salz aus. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit einer Mischung von Aether und Alkohol mehrmals ausgewaschen, und dann mehrere Stunden bei 100° C., bei welcher Temperatur es noch vollkommen beständig ist, getrocknet.

Darauf wurde es in den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt und zur Platinbestimmung präparirt.

Die Platinbestimmung ergab bei Anwendung von 0,6521 Grm. lufttrockener und gewichtsconstanter Substanz nach dem Glühen einen Platinrückstand von 0,1896 Grm., entsprechend 29,07% Pt.

Es stimmt dieser Platingehalt genau auf die Zusammensetzung des Dimethyltoluidinplatindoppelsalzes $(C_9H_{13}N)_2 . 2HCl . PtCl_4$, für welche sich

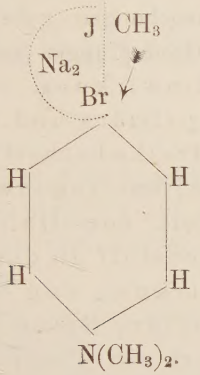
28,93% Pt

berechnet, während in dem Platindoppelsalze des Dimethylanilins

30,16% Pt

enthalten sind.

Diese Analyse bestätigt also die Annahme, dass sich hier ein Dimethyltoluidin gebildet hat, und dass die Reaktion in folgender Weise vor sich gegangen ist:



Nach den Resultaten, welche die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen geliefert haben, dürften sich wohl folgende Behauptungen aufstellen lassen:

1) Bei der Einwirkung von Natrium auf gebromte primäre und sekundäre Basen der Benzolreihe betheiligt sich in **erster Linie** sowohl bei Gegenwart als auch bei Abwesenheit von Halogenalkylen der Amidwasserstoff an der Reaktion;
2) Bei Einwirkung von Natrium auf gebromte tertiäre Basen der Benzolreihe **allein** liefert ein Theil dieser Basen aus dem Benzolkern Wasserstoff zur Reduktion des anderen Theiles;
3) Bei Einwirkung von Natrium auf gebromte tertiäre Basen bei Gegenwart von Halogenalkylen findet direkte Substitution des Broms im Benzolkern durch die Alkylgruppe statt.

Ob diese vorläufig abstract aufgestellten Behauptungen in concreten Fällen einer Einschränkung bedürfen, werden die Untersuchungen, die Herr Prof. Dr. Ad. Claus über diese Reaktionen im hiesigen Universitäts-Laboratorium nach verschiedenen Richtungen hin fortsetzen lässt, ergeben.

Nachtrag.

Am Schluss meiner Arbeit glaube ich es nicht unterlassen zu dürfen, nachträglich auf zwei Thatsachen hinzuweisen, welche ich erst während des Druckes dieser Schrift kennen lernte.

1) Von dem auf pag. 11 erwähnten Metabromacetparatoluid findet sich in der Literatur die Angabe, dass dasselbe in kleinen Nadeln krystallisirt: Bei langsamer Krystallisation jedoch krystallisirt der genannte Körper in Rhomboëdern.

2) Das auf pag. 11 erwähnte Metabromparatoluidin krystallisirte nach nahezu einjährigem Stehen bei Anwesenheit einiger Stücke Chlorcalcium bei Zimmertemperatur in grossen farblosen Blättern aus, deren Schmelzpunkt bei 26° C. liegt. In der Literatur findet sich die Angabe, dass das Metabromparatoluidin bei 7° C. krystallinisch erstarrt und bei einer nicht viel höheren Temperatur wieder schmilzt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus und unter specieller Leitung desselben im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Möge es mir erlaubt sein, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt für den mir bei meinen Arbeiten jederzeit bereitwilligst mit Rath und That geleisteten freundlichen Beistand an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im März 1883.

Der Verfasser.